

Search statement 2

?..FAM WO9221611/PN

1 Patent Groups

\*\* SS 2: Results 1

Search statement 3

?..LI

1/1 WPIL - (C) Thomson Derwent

AN - 1992-416396 [51]

XA - C1992-184756

TI - Oxide nano-particle suspension prepn. - by pptn. in droplets of  
water-in-oil emulsion, used for prodn. of shaped ceramic articles with  
low sintering temps.

DC - L02 L03

PA - (NEUE-) INST NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE

IN - BURGARD D; NASS R; SCHMIDT H

PN - DE4118185 A 19921210 DW1992-51 B01F-017/00 6p \*

AP: 1991DE-4118185 19910603

- WO9221611 A1 19921210 DW1992-52 C01B-013/32 Ger 24p

AP: 1992WO-EP01234 19920603

DSNW: JP US

DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU MC NL SE

- EP-587672 A1 19940323 DW1994-12 C01B-013/32 Ger

FD: Based on WO9221611

AP: 1992EP-0911605 19920603; 1992WO-EP01234 19920603

DSR: DE FR GB IT NL SE

- EP-587672 B1 19960214 DW1996-11 C01B-013/32 Ger 10p

FD: Based on WO9221611

AP: 1992EP-0911605 19920603; 1992WO-EP01234 19920603

DSR: DE FR GB IT NL SE

- DE59205363 G 19960328 DW1996-18 C01B-013/32

FD: Based on EP-587672; Based on WO9221611

AP: 1992DE-5005363 19920603; 1992EP-0911605 19920603; 1992WO-EP01234  
19920603

PR - 1991DE-4118185 19910603

— En: French.





**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b> C01B 13/32, C01G 25/02 C01F 11/02, 7/02, 17/00 C01G 23/00, 33/00, 35/02	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 92/21611</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 10. Dezember 1992 (10.12.92)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP92/01234 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 3. Juni 1992 (03.06.92)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 41 18 185.9      3. Juni 1991 (03.06.91)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEMEINNÜTZIGE GMBH [DE/DE]; Universität des Saarlandes, Gebäude 43, Im Stadtwald, D-6600 Saarbrücken (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 27, D-6604 Saarbrücken-Güdingen (DE). NASS, Rüdiger [DE/DE]; Weiherstraße 7, D-6601 Riegelsberg (DE). BURGARD, Detlef [DE/DE]; Am Dinkelacker 2, D-6620 Völklingen (DE).	<b>(74) Anwälte:</b> WEINHOLD, Peter usw. ; Siegfriedstraße 8, D-8000 München 40 (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

**(54) Title:** METHOD OF PRODUCING NANOMETER-SIZED OXIDE PARTICLES

**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG NANOSKALIGER OXIDTEILCHEN

**(57) Abstract**

Described is a method of producing a suspension containing oxide particles with diameters in the nanometer range. In this method, an aqueous phase containing, in dissolved form, an element which can be precipitated as an oxide or oxide hydrate is emulsified in an organic liquid to form a water-in-oil emulsion and the pH in the emulsified water droplets is then altered, thus causing the oxide to precipitate. The method is characterized in that a mixture of at least one non-ionic emulsifying agent with an HLB value less than 7 and at least one non-ionic emulsifying agent with an HLB value greater than 9 is used as the emulsifier.

**(57) Zusammenfassung**

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung einer nanoskalige Oxidteilchen enthaltenden Suspension, bei dem man eine wäßrige Phase, die ein als Oxid(hydrat) ausfällbares Element in gelöster Form enthält, in einer organischen Flüssigkeit unter Bildung einer W/O-Emulsion emulgiert und dann durch Änderung des pH-Wertes in den emulgierten Wassertropfchen eine Ausfällung des Oxids bewirkt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Emulgator eine Mischung von mindestens einem nicht-ionischen Emulgator mit einem HLB-Wert von unter 7 und mindestens einem nicht-ionischen Emulgator mit einem HLB-Wert über 9 verwendet.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG NANOSKALIGER OXIDTEILCHEN

Das Interesse an den Eigenschaften nanoskaliger Materialien ist in letzter Zeit enorm gestiegen. Bei verschiedenen Metallen wurde gezeigt, daß viele physikalische Eigenschaften nanokristalliner kompakter Materialien sich erheblich von denen entsprechend größerer kristalliner Produkte unterscheiden (z.B. Dichte, spezifische Wärme, chemische Eigenschaften). Dies wird auf den hohen Anteil an Grenzflächenatomen zurückgeführt, die sich nicht im "normalen" Zustand der Atome des "inneren" kristallinen Gitters befinden. Während die Metalle schon relativ gut untersucht sind, ist der Stand der Forschung bei den Oxiden noch deutlich weniger weit entwickelt. Allerdings zeigen theoretische Überlegungen und erste experimentelle Befunde an  $\text{TiO}_2$ , daß nanokristalline Materialien mit Kristallitgrößen im Bereich von 1 bis 10 nm bereits bei niedrigen Temperaturen ein mit metallischen Werkstoffen vergleichbares plastisches Verhalten aufweisen können.

Durch andere Untersuchungen an nanoskaligen keramischen Materialien wurden im Vergleich zu konventionellen sub- $\mu\text{m}$ -Pulvern auch deutlich niedrigere Sinter Temperaturen nachgewiesen. So wurde z.B. gezeigt, daß  $\text{ZrO}_2$ -Pulver mit Kristallitgrößen um 5 nm bereits bei  $1100^\circ\text{C}$  zu 94% der theoretischen Dichte sintern. Gegenüber heute verfügbaren sub- $\mu\text{m}$ -Pulvern bedeutet dies eine Absenkung der Sinter Temperatur um über  $500^\circ\text{C}$ .

Neben grundlegenden Werkstoff-physikalischen Phänomenen eröffnen sich auch interessante Aspekte im Bezug auf Werkstoffbezogene Eigenschaften von aus nanokristallinen Oxiden hergestellten keramischen Materialien. Über die genannten verfahrenstechnischen Aspekte hinaus (niedrige Sinter Temperatur) sind vor allem die Fragen der Duktilität und der Homogenität des Gefüges von Interesse. Gelingt es, solche Gefüge auch bei höheren Temperaturen zu stabilisieren und können die aus den bisherigen Arbeiten erhaltenen Hinweise bestätigt werden, so

sollten über nanokristalline Gefüge Keramiken mit interessanten neuen Eigenschaften zugänglich sein.

5 Vor diesem Hintergrund finden nanoskalige keramische Pulver als Ausgangsprodukte ein zunehmendes Interesse, und es sind in der Literatur verschiedene Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben worden. Neben verschiedenen Gasphasenprozessen sind dies in jüngster Zeit auch chemische Synthesen aus der Lösung, wie der Sol-Gel-Prozeß, die Hydrothermalsynthese und  
10 die Emulsionstechnik.

Bei diesen Verfahren werden über Wachstumsprozesse (meist Kondensationsreaktionen aus molekularen Vorläufern wie gelösten Salzen, Hydroxiden oder Alkoxiden) Partikel erzeugt.  
15 Kritisch sind die Kontrolle der Größe der Teilchen und die Vermeidung des "Zusammenwachsens" solcher Partikel, da sie aufgrund ihrer Genese über hochreaktive Oberflächen verfügen.

Der Sol-Gel-Prozeß ist ein Syntheseverfahren, bei dem zunächst durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen geeigneter Ausgangsverbindungen (Salze, Metallalkoholate) in einem Lösungsmittel ein Sol, d.h., lösliche Polykondensate mit oligomerer oder polymerer Struktur oder kolloidale Lösungen hergestellt werden. Die fortschreitende Reaktion führt dann zur Bildung  
20 eines festen Körpers, dem Gel, welches anschließend z.B. durch eine thermische Nachbehandlung in ein kristallines keramisches Pulver überführt werden kann. Durch geeignete Reaktionsführung ist es jedoch auch möglich, den Prozeß im Stadium des Sols "einzufrieren" und auf diesem Weg kleinste Partikel mit mittleren Durchmessern im Bereich von 1 bis 50 nm zu erzeugen. Der  
25 hohe Anteil von OH-Gruppen an der Partikeloberfläche macht eine agglomeratfreie Isolation und Calcinierung von nanoskaligen Pulvern jedoch schwierig, so daß bisher nur ein Teil der Möglichkeiten des Sol-Gel-Verfahrens genutzt werden kann.

35

Bei einem anderen Verfahren werden aus wäßrigen Salzlösungen über kontrollierte Wachstumsreaktionen in der Lösungsphase

monodisperse Partikel hergestellt. Die Partikelgröße und Partikelform wird dabei durch verschiedenen Parameter bestimmt. Die Bildung monodisperser Partikel macht aber eine sehr exakte Abstimmung der Reaktionsparameter nötig und für ihre Entstehung steht nur ein sehr enger Bereich zur Verfügung. Zur Vermeidung von Agglomeraten in der Lösung wird in hochverdünnten Lösungen ( $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  Mol/l) gearbeitet, so daß sich dieses Verfahren wenig für die Pulverherstellung eignet.

Bei der Hydrothermalsynthese werden bei erhöhten Temperaturen und Drucken in Gegenwart von geeigneten Fällungsreagenzien aus anorganischen Salzen die entsprechenden Oxide bzw. Hydroxide gefällt. Durch geeignete Variation der Reaktionsparameter können kristalline Produkte mit Primärkristallitgrößen bis hinab zu wenigen nm erhalten werden. Die Verarbeitung dieser Pulver ist jedoch aufgrund des Vorliegens harter Agglomerate, die während der Synthese entstehen, schwierig.

Wenngleich auch bereits sehr feine Pulver mit Hilfe der Emulsionstechnik hergestellt worden sind, gibt es bislang noch kein allgemein anwendbares und verlässliches Verfahren, das es ermöglicht, auf diesem Weg Teilchen mit einer Größe von 10 bis 100 nm, insbesondere 5 bis 50 nm, zu erzeugen. Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung nanoskaliger Oxidteilchen enthaltender Suspensionen bereitzustellen, die nach geeigneter Entfernung der Lösungsmittel, Trocknung und gegebenenfalls Calcinierung Oxidpulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von nicht mehr als 50 nm liefern.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer nanoskalige Oxidteilchen enthaltenden Suspension, bei dem man eine wäßrige Phase, die mindestens ein als neutrales, saures oder basisches Oxid(hydrat) ausfällbares Element in gelöster Form enthält, in einer organischen Flüssigkeit unter Bildung einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emul-

sion) emulgiert und dann durch Änderung (Anhebung oder Senkung) des pH-Wertes in den emulgierten Wassertröpfchen die Ausfällung des Oxids in den Tröpfchen bewirkt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Emulgator eine Mischung aus mindestens einem nicht-ionischen Emulgator mit einem HLB-Wert von unter 7 und mindestens einem nicht-ionischen Emulgator mit einem HLB-Wert über 9 verwendet, wobei der HLB-Wert der resultierenden Emulgatormischung im Bereich von 7,5 bis 11,5 liegt, und daß das Volumenverhältnis von eingesetzter Emulgatormischung zu wäßriger Phase 2,5:1 bis 0,8:1 beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden näher erläutert.

Die in der organischen Flüssigkeit zu emulgierende wäßrige Phase enthält mindestens ein Element, das durch Anheben oder Senken des pH-Wertes als Oxid(hydrat) ausgefällt werden kann, in gelöster Form.

Erfindungsgemäß bevorzugte Elemente sind solche, die zur Herstellung von Glas bzw. Keramik geeignet sind. Als Beispiele hierfür wären zu nennen Metalle im allgemeinen, insbesondere Alkalimetalle (z.B. Li, Na, K), Erdalkalimetalle (z.B. Mg, Ca, Sr und Ba), andere Hauptgruppen-Metalle, wie z.B. Al, Sn, Pb, Bi, Nebengruppen-Metalle wie z.B. Ti, Zr, V, Mn, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, und die Lanthaniden, wie z.B. Ce und Y.

Bevorzugte Beispiele für auszufällende Oxide sind u.a.  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , Bleizirkonattitanat (PZT),  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Bevorzugt liegen die obigen Elemente in der emulgierten wäßrigen Phase in Form ihrer hydrolysierbaren Salze in Salzkonzentrationen von mindestens 20 und insbesondere mindestens 25 Gew.-% vor. Im Hinblick auf eine wirtschaftliche Ausbeute



sollte die Salzkonzentration nicht zu niedrig sein, insbesondere nach Möglichkeit 10 Gew.-% nicht unterschreiten, obwohl selbstverständlich im Falle von in Wasser weniger gut löslicher Verbindungen auch Konzentrationen von 5 Gew.-% und darunter akzeptabel sind. Gesättigte Salzlösungen können (und sollten wenn möglich auch) eingesetzt werden.

Unter den Salzlösungen sind diejenigen bevorzugt, die (im Falle von basischen Oxid(hydraten)) als Anionen solche aufweisen, die sich thermisch leicht zersetzen lassen, insbesondere Nitrate, Sulfate und Anionen organischer Säuren, wie Acetate und Formiate. Es können jedoch auch andere Anionen eingesetzt werden, wie z.B. die Halogenide, insbesondere die Chloride und Bromide. Wolframate, Molybdate und Silicate sind Beispiele für Anionen, die im Sauren (pH < 7) zu Niederschlägen führen.

Wäßrige Salzlösungen lassen sich nach vielen dem Fachmann geläufigen Verfahren herstellen. Im einfachsten Fall kann das entsprechende Salz einfach in Wasser aufgelöst werden. Eine andere Möglichkeit ist z.B. die Dialyse von Salzlösungen:

Neben Salzlösungen können insbesondere auch wäßrige Sole eingesetzt werden. Derartige Sole können z.B. hergestellt werden, indem man ein Metallalkoxid, das in einem kurzkettigen Alkohol gelöst ist, durch Zugabe von wäßriger Säure hydrolysiert. Käufliche Sole sind z.B.  $\text{SiO}_2$ -Sole, Wasserglas und Böhmitsole.

Zwecks Bildung einer Wasser-in-Öl-Emulsion wird die wäßrige Phase in einer organischen Flüssigkeit emulgiert. Erfindungsgemäß erfolgt die Emulgierung in Gegenwart eines speziellen nicht-ionischen Emulgatorsystems, auf das weiter unten näher eingegangen wird.

Als organische Flüssigkeit eignen sich prinzipiell alle unter den Reaktionsbedingungen inerten, mit Wasser praktisch nicht-mischbaren organischen Lösungsmittel. Beispiele hierfür sind

(gegebenenfalls halogenierte, insbesondere fluorierte und/oder chlorierte) aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Hexan, Heptan, Decan, Benzinfraktionen, Kerosin, Mineralöl, Benzol, Toluol, Xylol), höhere Alkohole (z.B. Alkohole mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen), Ether (wie z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, von Polyethylenglykol und Polypropylenglykol abgeleitete Ether), Ester und Ketone.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden als organische Flüssigkeit Benzinfraktionen (Siedebereich z.B. 50 bis 70°C oder 100 bis 140°C), Hexan, Heptan, Toluol, die Xylole und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chloroform und Chlorbenzol. Auf jeden Fall sollte der Siedepunkt des Lösungsmittels unter seiner Zersetzungstemperatur liegen. Da das organische Lösungsmittel später vorzugsweise quantitativ entfernt wird, sollte es keinen zu hohen Siedepunkt aufweisen, insbesondere keinen Siedepunkt, der wesentlich über 180°C liegt. Andererseits sollte der Siedepunkt auch nicht zu niedrig, d.h. nicht wesentlich unter 50°C sein, da sich sonst die später gegebenenfalls vorzunehmende Abtrennung des Wassers schwierig gestalten kann.

Das beste Lösungsmittel für ein vorgegebenes System hängt von vielen Faktoren ab, kann aber vom Fachmann durch einfache Routineversuche ermittelt werden.

Erfindungsgemäß wird als Emulgator ein Gemisch von mindestens zwei nicht-ionischen Emulgatoren eingesetzt. Dabei weist mindestens einer der Emulgatoren vorzugsweise einen HLB-Wert unter 5 und insbesondere unter 3 auf, während mindestens ein anderer Emulgator vorzugsweise einen HLB-Wert über 10 und insbesondere über 11 besitzt (z.B. von 11 bis 15).

Vorzugsweise wird eine Mischung aus lediglich zwei Emulgatoren verwendet. In jedem Fall muß die resultierende Emulgatormischung einen HLB-Wert im Bereich von 7,5 bis 11,5, vorzugsweise 8,5 bis 10,5 aufweisen. Besonders bevorzugt ist ein HLB-

Wert von 8,9 bis 10,0. Die Mengenverhältnisse der Emulgatoren ergeben sich somit aus dem HLB-Wert der individuellen Emulgatoren einerseits und dem gewünschten HLB-Wert der Mischung andererseits.

5

Die erfindungsgemäß einsetzbaren nicht-ionischen Emulgatoren sind dem Fachmann bekannt. Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß besonders geeignete nicht-ionische Emulgatoren sind Sorbitanester von Laurin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure (z.B. die unter dem Warenzeichen SPAN<sup>®</sup> vertriebenen), Polyoxyethylenderivate dieser Ester (z.B. die unter dem Warenzeichen TWEEN<sup>®</sup> vertriebenen) und Alkyl(phenol)polyglykolether und Fettsäurepolyglykolester (z.B. die unter dem Warenzeichen EMULSOGEN<sup>®</sup> vertriebenen). Als weitere Beispiele können Emulgatoren vom ARLACEL<sup>®</sup>, PLURONIC<sup>®</sup>, EMULAN<sup>®</sup>, MALOPHEN<sup>®</sup> und MALOVET<sup>®</sup>-Typ genannt werden. Selbstverständlich stellen die soeben genannten Emulgatoren nur eine kleine Auswahl aus den erfindungsgemäß verwendbaren Emulgatoren dar.

10

15

20

25

Bei der Auswahl der Emulgatoren sollten vorzugsweise solche berücksichtigt werden, die sich strukturell möglichst ähnlich sind. Dies ist z.B. bei dem Paar Tween<sup>®</sup> 80/Emulsogen<sup>®</sup> OG der Fall. Tween<sup>®</sup> 80 (HLB-Wert = 15) ist ein Polyoxyethylen (20)-Sorbitanmonooleat, während Emulsogen<sup>®</sup> OG (HLB-Wert = 3) ebenfalls ein Ölsäureester (Ölsäurepolyglycerinester) ist.

30

Von Vorteil ist es weiterhin, wenn zwischen Dispergiermedium (Ölphase) und Emulgatorsystem ebenfalls eine möglichst große strukturelle Ähnlichkeit vorhanden ist. Zum Beispiel eignet sich für das obige Emulgatorpaar Petrolether wesentlich besser als etwa Xylol.

35

Die erfindungsgemäß verwendete Emulgatormischung wird in einem Volumenverhältnis zur wäßrigen Phase von 2,5:1 bis 0,8:1, vorzugsweise 2:1 bis 1:0,9 und insbesondere 1,5:1 bis 1:1 verwendet.

Der erfindungsgemäß eingesetzte Emulgator wirkt unter anderem als Schutzkolloid und kann demgemäß die Agglomeration von nanoskaligen Partikeln verhindern. Dies kann sich auch beim  
5 Calcinieren der feinen Partikel positiv auswirken, da sich die vorliegenden Emulgatoren erst bei Temperaturen  $\geq 400^{\circ}\text{C}$  vollständig zersetzen und bei diesen Temperaturen die Desaktivierung der Partikeloberfläche durch Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  schon weit fortgeschritten ist, was ein Zusammenwachsen der Partikel  
10 verhindert bzw. minimiert.

Insbesondere wenn auf die Herstellung von monodispersen Pulvern Wert gelegt wird, kann es von Vorteil sein, neben der erfindungsgemäß verwendeten Emulgatormischung noch ein Hilfsadditiv zu verwenden, das bevorzugt ausgewählt wird aus höheren Alkoholen, insbesondere solchen mit 8 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Octanol, Decanol, Dodecanol und Tetradecanol. Vorzugsweise wird ein derartiges Hilfsadditiv in Mengen von 0,1 bis 15, insbesondere 0,5 bis 10, ganz besonders bevorzugt  
15 1 bis 5 Volumen-%, bezogen auf die Emulsion, eingesetzt.

Die Verwendung eines Hilfsadditives (z.B. Octanol) wirkt sich in vielerlei Hinsicht positiv aus und wird deshalb erfindungsgemäß (insbesondere bei höheren W/O-Verhältnissen) bevorzugt.  
25 Insbesondere ermöglicht es die Verwendung eines derartigen Hilfsadditivs, die zu verwendende Emulgatormenge erheblich zu senken, ohne daß dadurch gleichzeitig eine Vergrößerung der emulgierten Wassertröpfchen in Kauf genommen werden muß. Dies ist vom wirtschaftlichen Standpunkt aus vorteilhaft, da dadurch entweder bei konstanter Tröpfchengröße Emulgator eingespart werden kann (was auch zu einer geringeren Umweltbelastung führt) oder bei konstanter Emulgatormenge die Tröpfchengröße verringert werden kann (was sonst nur durch eine vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen unerwünschte Erniedrigung des Volumenverhältnisses wäßrige Phase/Ölphase möglich  
30 ist).  
35

Durch Zusatz eines Hilfsadditivs läßt sich auch die Salzkonzentration in den Wassertröpfchen erhöhen, ohne die Stabilität der Emulsion zu gefährden, was eine Erhöhung der Pulverausbeute ermöglicht.

Schließlich kann man durch Zusatz eines Hilfsadditivs in vielen Fällen eine ansonsten bimodale Teilchengrößenverteilung in eine monomodale Verteilung umwandeln.

10

Hinsichtlich des Volumenverhältnisses Hilfsadditiv/Emulgatorsystem wäre zu bemerken, daß Werte  $>1:1$  in der Regel zu keinen stabilen Emulsionen führen. Ein optimales Verhältnis liegt in der Regel im Bereich von  $0,05:1$  bis  $0,5:1$ , insbesondere von  $0,07:1$  bis  $0,3:1$ .

15

Besonders bei großen W/O-Verhältnissen kann eine zu hohe Emulgatorkonzentration überdies eine (unerwünschte) bimodale Teilchengrößenverteilung nach sich ziehen.

20

Das Volumenverhältnis wäßrige Phase/Ölphase (organische Flüssigkeit) beträgt erfindungsgemäß vorzugsweise  $0,1:1$  bis  $0,5:1$  und insbesondere  $0,15:1$  bis  $0,3:1$ . Während es keinen praktischen Minimalwert für den Volumenanteil der wäßrigen Phase gibt, wird die Obergrenze des Volumenanteils der wäßrigen Phase durch den Inversionspunkt bestimmt (d.h. den Übergang von einer W/O-Emulsion in eine O/W-Emulsion). Der Inversionspunkt ist für jedes System spezifisch und kann auf einfachem Wege bestimmt werden (z.B. durch Bestimmung der Änderung der Leitfähigkeit). Allgemein kann jedoch festgestellt werden, daß mit steigendem Wasseranteil die Stabilisierung kleinster Tröpfchen immer schwieriger wird. Außerdem kann ein starker Anstieg der Viskosität Probleme bei der Fällung bereiten, insbesondere bei Verwendung von Phasentransferkatalysatoren (siehe unten), da die Austauschgeschwindigkeit derselben mit steigender Viskosität stark abnimmt. Es sind daher möglichst dünnflüssige Emulsionen erstrebenswert und dazu sollte der

35

Volumenanteil der wäßrigen Phase an der Emulsion 30% nicht überschreiten. Weiterhin hängt der Existenzbereich einer stabilen (Mikro)emulsion sowohl vom Verhältnis wäßrige Phase/Ölphase als auch vom Verhältnis Emulgatormischung/wäßrige Phase (und von der Zugabe eines Hilfsadditivs) ab.

Zur Herstellung der Emulsion können dem Fachmann bekannte Techniken eingesetzt werden. Z.B. kann man das Emulgatorsystem zunächst in der organischen Flüssigkeit lösen und dann die wäßrige Phase auf einmal oder schrittweise z.B. unter Rühren zugeben. Die Herstellung der Emulsion erfolgt vorzugsweise bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen (z.B. 40 bis 50°C). Es können z.B. Ultraschallgeräte oder Rotor-Stator-Systeme mit hoher Schergeschwindigkeit verwendet werden, aber auch Magnetrührer (für Tröpfchengrößen um 500 nm und darunter). Die Größe der entstehenden Oxidteilchen wird insbesondere durch die Tröpfchengröße der Emulsion und den Feststoffgehalt der wäßrigen Lösung bestimmt. Je größer die emulgierten Wassertröpfchen, desto größer werden auch die Oxidteilchen in der Suspension. Vorzugsweise liegt die Obergrenze für die Tröpfchengröße in der Emulsion bei 500 nm. Die bevorzugte Untergrenze für die Tröpfchengröße hängt von der gewünschten Größe der Oxidteilchen ab. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Teilchengröße nach der Entfernung des Wassers um ein Vielfaches kleiner sein kann als die ursprüngliche Tröpfchengröße.

Zur Bildung der W/O-Emulsion kann z.B. auch so vorgegangen werden, daß man eine O/W-Emulsion durch Zugabe von organischer Flüssigkeit in eine W/O-Emulsion umwandelt.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren erforderliche Änderung (Erhöhung bzw. Senkung) des pH-Wertes in den emulgierten Wassertröpfchen zwecks Ausfällung der neutralen, sauren oder basischen Oxid(hydrat)e kann prinzipiell durch Zugabe einer jeden basischen bzw. sauren Verbindung, die sich in der wäßrigen Phase in ausreichendem Maße löst, bewerkstelligt werden. Vor-

zugsweise wird im erfindungsgemäßen Verfahren die pH-Wert-  
Erhöhung durch Zugabe von (gegebenenfalls gasförmigem) Ammoni-  
ak und/oder organischen Basen (z.B. Aminen wie Dimethylamin,  
Triethylamin, usw.) bewerkstelligt. Diese Verbindungen haben  
5 den Vorteil, daß sie später durch entsprechende thermische  
Behandlung der Oxidteilchen rückstandsfrei daraus entfernt  
werden können. Zur pH-Wert-Senkung können z.B. anorganische  
und organische Säuren wie HCl und Essigsäure eingesetzt wer-  
den. Dies gilt insbesondere für Oxidsysteme, die keine Anionen  
10 einbinden, wie z.B.  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2/\text{TiO}_2$  usw.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorlie-  
genden Erfindung wird zur Anhebung oder Absenkung des pH-Wer-  
tes eine als Phasentransferkatalysator wirkende Verbindung zur  
15 organischen Phase gegeben, wobei diese Verbindung die Fähig-  
keit hat, die in den emulgierten Wassertröpfchen vorhandenen  
Anionen bzw. Kationen (z.B.  $\text{NH}_4^+$ ) durch Hydroxidionen bzw.  
Protonen zu ersetzen und so die Ausfällung des Oxid(hydrat)s  
in den Tröpfchen zu bewirken.

20 Die als Phasentransferkatalysator wirkende Verbindung kann  
im Falle der Anhebung des pH-Wertes z.B. eine quaternäre Ammo-  
nium-, Phosphonium- oder andere Oniumverbindung sein. Auch  
Kronenether und Kryptanden sind erfindungsgemäß u.a. geeignet.

25 Wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und ihres Preises werden  
Ammoniumverbindungen bevorzugt. Besonders bevorzugte Beispie-  
le sind die quaternären Ammoniumsalze, insbesondere Tetraal-  
kylammoniumchloride, -bromide und -jodide. In diesen Tetraal-  
30 kylammoniumsalzen weisen die Alkylreste, die gleich oder ver-  
schieden sein können, vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome  
auf. Die Gesamtkohlenstoffzahl sollte so hoch sein, daß sich  
die Salze in Wasser praktisch nicht mehr lösen und liegt des-  
halb bevorzugt über 15, insbesondere über 20. Als besonders  
35 geeignete Vertreter haben sich Tetraalkylammoniumsalze erwie-  
sen, die über zwei bis drei lange Reste (z.B. mit 8 bis 20  
Kohlenstoffatomen) und einen oder zwei kurze Alkylgruppen

(z.B. ein oder zwei Methyl- oder Ethylgruppen) verfügen. Ein Beispiel hierfür ist die Didodecyldimethylammoniumbromid. Eine weitere bevorzugte Klasse von Tetraalkylammoniumsalzen sind diejenigen, die über einen langen Kohlenwasserstoffrest (z.B. mit 16 oder mehr Kohlenstoffatomen) und drei kurze Alkylgruppen (z.B. Methyl- oder Ethylgruppen) verfügen. Ein Beispiel hierfür ist Octadecyltrimethylammoniumbromid. Allgemein kann gesagt werden, daß Tetraalkylammoniumsalze mit voneinander verschiedenen Resten in der Regel vorteilhafter sind als solche mit vier identischen Resten. Die Alkylreste können auch substituiert sein, z.B. durch eine Phenylgruppe. Bei der Wahl des Tetraalkylammoniumsalzes muß auch bedacht werden, daß Salze mit langen Alkylketten als Tenside wirken können. Demgemäß muß durch einfache Routineversuche für jeden Einzelfall festgestellt werden, welcher Phasentransferkatalysator sich am besten eignet.

Geeignete Phasentransferkatalysatoren bei einer angestrebten Senkung des pH-Wertes sind z.B. Carbonsäuren mittlerer Kettenlänge (z.B.  $C_8$ - $C_{16}$ ), die als solche und insbesondere in Salzform eine ausreichende Löslichkeit im organischen Medium aufweisen (z.B. Stearinsäure, Laurinsäure und Ölsäure).

Die als Phasentransferkatalysator wirkende Verbindung kann in der organischen Flüssigkeit oder aber auch in der fertigen Emulsion gelöst werden. Dies kann bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur vorzugsweise unter Rühren geschehen. Wenn es möglich ist, die als Phasentransferkatalysator wirkende Verbindung bereits vor dem Emulgiervorgang in der organischen Phase zu lösen, so hat dies den Vorteil, daß die Wiederverwendung der organischen Phase vereinfacht wird.

Um die Auflösung des Phasentransferkatalysators in der organischen Flüssigkeit oder in der organischen Phase der Emulsion zu erleichtern, wird es bevorzugt, ihn vor der Zugabe zum System in einem möglichst kleinen Volumen eines guten Lösungs-



mittels, insbesondere eines Alkohols mit 4 bis 8 Kohlenstoff-  
atomen, vorzugsweise Hexanol, Heptanol oder Octanol zu lösen.  
Das Lösungsmittel für den Phasentransferkatalysator sollte  
praktisch wasserunlöslich sein, damit in der Emulsion eine  
5 saubere Phasentrennung sichergestellt wird und ist vorzugs-  
weise identisch mit dem oben beschriebenen Hilfsadditiv.

Die als Phasentransferkatalysator wirkende Verbindung, z.B.  
das Tetraalkylammoniumsalz, kann bereits in der Hydroxidform  
10 und auch in stöchiometrischen Mengen, bezogen auf die in der  
wässrigen Phase vorhandenen auszutauschenden Anionen, einge-  
setzt werden. Bevorzugt wird die als Phasentransferkatalysa-  
tor wirkende Verbindung jedoch in unterstöchiometrischen Men-  
gen, insbesondere 1 bis 20%, bevorzugt 5 bis 10%, bezogen auf  
15 die in der wässrigen Phase vorliegenden auszutauschenden Anio-  
nen, verwendet. In diesem Fall sollte der Phasentransferkata-  
lysatoren selbstverständlich absatzweise oder kontinuierlich  
regeneriert werden. Gemäß einer besonders bevorzugten Aus-  
führungsform der vorliegenden Erfindung erfolgen Austausch der  
20 Anionen und Regenerierung des Phasentransferkatalysators  
gleichzeitig. Wenn der Phasentransferkatalysator gleich zu  
Beginn in der Hydroxidform vorliegt, hat dies den zusätzlichen  
Vorteil, daß der erste Austausch spontan erfolgt und sich  
sofort an der Oberfläche der Wassertröpfchen Hydroxide bilden,  
25 was die Emulsion wesentlich stabilisiert, so daß diese Vor-  
gehensweise besonders bei wenig stabilen Emulsionen zu empfeh-  
len ist.

Als Regeneriermittel für die als Phasentransferkatalysator  
30 wirkende Verbindung werden vorzugsweise (anionische bzw. kat-  
ionische) Ionenaustauscherharze verwendet.

Erfindungsgemäß geeignete Ionenaustauscherharze sind die ge-  
bräuchlichen und im Handel erhältlichen. Auch anorganische  
35 Ionenaustauscher können Verwendung finden.

Die Regenerierung der als Phasentransferkatalysator wirkenden Verbindung kann auf verschiedene Art und Weise durchgeführt werden. Zum Beispiel kann man die Emulsion zusammen mit dem Phasentransferkatalysator durch eine Ionenaustauschersäule  
5 leiten, wobei man die Verweilzeit der Emulsion auf der Säule so bemißt, daß Austausch und Regenerierung des Phasentransferkatalysators vollständig sind. Zu diesem Zweck kann man die Emulsion auch mehrmals über die Säule leiten. Wie bereits oben erwähnt, ist es aber auch möglich, den Phasentransferkatalysator in stöchiometrischen Mengen einzusetzen, ihn nach  
10 erfolgtem Austausch abzutrennen, zu regenerieren und erneut einzusetzen.

Nach der (vollständigen) Ausfällung des gewünschten Oxid(hydrat)s liegt die ursprünglich eingesetzte Emulsion in Form einer Suspension von nanoskaligen Oxid(hydrat)teilchen vor. Aus dieser Suspension wird das Wasser vorzugsweise abgetrennt, um die Teilchen zu verdichten und zu stabilisieren. Zu diesem Zweck wird das Wasser z.B. azeotrop (vorzugsweise bei Normal-  
15 druck) abdestilliert. Geringe Mengen von in der wässrigen Phase gelösten Hydroxiden fallen durch den Wasserentzug noch aus. Azeotrope Gemische mit 20 bis 40% Wasser erreicht man z.B. durch den Zusatz von wenig (z.B. 10 Volumenprozent der Wasserphase) Butanol und/oder Pentanol, also Alkoholen, die  
20 noch in einem gewissen Maße mit H<sub>2</sub>O mischbar sind, zu Wasser-Petroleumbenzin-Gemischen. Die Abtrennung des Wassers aus dem Destillat kann durch eine Wasserfalle nach Dean-Stark erfolgen. Die organische Phase wird vorzugsweise ebenfalls abdestilliert und dann gegebenenfalls zurückgeführt.

30 Die so hergestellten Oxidteilchen können dann getrocknet werden. Die so erhaltenen Pulver können in üblicher Weise weiterverarbeitet werden, indem man sie z.B. calciniert und anschließend gegebenenfalls durch Pressen und Sintern in Formkörper umwandelt. Die erhaltene Pulversuspension kann aber  
35 auch direkt oder nach der Wasserentfernung weiterverarbeitet

werden, indem man sie z.B. einer Filterpresse zuführt und dort zu Formkörpern verarbeitet.

5 Das folgende Beispiel erläutert das erfindungsgemäße Verfahren, ohne es zu beschränken.

#### BEISPIEL 1

10 Zu 50 ml Petrolether (Siedebereich 50 bis 70°C) wurden je 5 ml EMULSOGEN<sup>®</sup> OG und TWEEN<sup>®</sup> 80 gegeben. Nach vollständiger Auflösung der Emulgatoren wurden 10 ml Wasser, in denen 10 Gew.-%  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  oder  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  gelöst waren, zuge-  
15 tropft. Anschließend wurden 3 ml n-Octanol zugesetzt. Eine Ultraschallbehandlung des resultierenden Zweiphasensystems führte zu einer klaren durchscheinenden Emulsion. Die Fällung der entsprechenden Hydroxide bzw. Oxide erfolgte, indem gas-  
förmiges  $\text{NH}_3$  durch die Emulsion geleitet wurde. Durch die Fällung der Oxide bzw. Hydroxide nahmen die Emulsionen die typische Farbe dieser Verbindungen an, waren aber unverändert  
20 transparent. Das Wasser wurde durch azeotrope Destillation entfernt und der Petrolether wurde anschließend ebenfalls abdestilliert. Es wurde eine durchscheinende Masse erhalten, in der die Pulverpartikel dispergiert waren. Durch Kalzinieren zwischen 200 und 400°C (z.B. 5 h bei 350°C) wurde daraus ein  
Pulver erhalten.

25

In den obigen Emulsionen betrug die Tröpfchengröße am Anfang ungefähr 260 nm und verringerte sich nach der Reaktion mit Ammoniak nur wenig auf 200 nm. Im Falle des Chromsalzes betrug die Partikelgröße nach der azeotropen Entfernung des  
30 Wassers jedoch nur noch ca. 20 nm. Im Falle von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  wurde nach Kalzinieren des Rückstandes (8 h bei 350°C) Böhmit mit einer einheitlichen Teilchengröße von 20 nm erhalten und im Falle von  $\text{FeCl}_3$  betrug die Teilchengröße des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pulvers nach 5 h bei 350°C ebenfalls einheitlich 20 nm.

35

Daraus kann man ersehen, daß die Präzipitate in den Tröpfchen sehr locker gepackt sind und durch einfache azeotrope Destillation verdichtet werden können. Zur Herstellung nanoskaliger Pulver ist es also nicht nötig, daß die Tröpfchengröße der Ausgangsemulsion bereits genauso gering ist wie die gewünschte Partikelgröße.

## BEISPIEL 2

In Beispiel 1 wurde als wäßrige Phase z.B. eine 10 Gew.-%ige wäßrige Lösung von z.B.  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  eingesetzt. Da dieses Chromsalz in Wasser sehr gut löslich ist, kann über die entsprechende emulgierte Salzlösung das Oxid in guter Ausbeute hergestellt werden. Von in Wasser schwerlöslichen Salzen können jedoch nur sehr verdünnte Lösungen hergestellt werden und aus den entsprechenden Emulsionen können daher die Oxidpulver auch nur in geringer Ausbeute synthetisiert werden. Um auch derartige Oxidpulver in guter Ausbeute herstellen zu können, muß deshalb ein anderer Weg zur Herstellung der wäßrigen Phase beschritten werden, z.B. über die Herstellung eines Sols.

55 g einer Lösung von 70 Gew.-%  $\text{Zr}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_4$  in n-Propanol wurden in 400 ml Ethanol gelöst und es wurde eine Mischung aus 11 ml  $\text{HNO}_3$  (65 Gew.-%) und 12,5 ml Wasser zugetropft. Das Lösungsmittel wurde daraufhin bei 50°C und 20 kPa entfernt. Nach Zugabe von 249 ml  $\text{H}_2\text{O}$  entstand ein Sol, das 10 Gew.-% Zr-Salz enthielt. Dieses Sol wurde in Petrolether emulgiert, wobei das Volumenverhältnis Sol:Petrolether 0,2:1 betrug. Die organische Phase zeigte dabei ein Volumenverhältnis Petrolether/Emulgator (wie in Beispiel 1)/n-Octanol von 10:1:0,6.

Durch Einleiten von Ammoniakgas in die Emulsion wurde Feststoff gebildet, worauf nach Zugabe von 10 Vol.-% n-Butanol (bezogen auf die wäßrige Phase) das Wasser azeotrop abdestilliert und dadurch die Suspension verdichtet wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Kalzinieren des Rückstandes (5 h bei 350°C) wurde ein  $\text{ZrO}_2$ -Pulver erhalten. Bei der Verdichtung des Präzipitates verringerte sich die Partikelgröße von

240 nm auf 10 nm. Das kalzinierte Pulver wies ebenfalls eine (sehr einheitliche) Partikelgröße von ca. 10 nm auf. Die einzelnen Partikel waren nur noch sehr schwach agglomeriert, was auf die oberflächenpassivierende Wirkung des Emulgatorsystems zurückzuführen ist.

### BEISPIEL 3

Durch das im folgenden beschriebene Verfahren lassen sich auch Mehrkomponentensysteme (z.B.  $Y_2O_3$ -stabilisiertes  $ZrO_2$ ) herstellen. Als wäßrige Phase diente ein Zr-Sol (vgl. Beispiel 2), in dem  $Y(NO_3)_3$  gelöst wurde (3 - 8 Mol-%, bezogen auf Zr).

11 g einer Lösung von 70 Gew.-%  $Zr(O-n-C_3H_7)_4$  in n-Propanol wurden in 80 ml Ethanol gelöst und es wurde eine Mischung aus 2,2 ml  $HNO_3$  (65 Gew.-%) und 2,5 ml  $H_2O$  zugetropft. Das Lösungsmittel wurde anschließend bei 50°C und 20 kPa entfernt. Nach Zugabe von 23,76 ml Wasser, in dem 0,4 g  $Y(NO_3)_3$  gelöst waren, entstand ein Sol, das 20 Gew.-% Salz enthielt. Der  $Y_2O_3$ -Gehalt des Zr-Sols betrug 3 Mol-%. Dieses Sol wurde in Petrolether emulgiert, wobei das Volumenverhältnis Sol : Petrolether 0,2 : 1 betrug. Die organische Phase zeigte dabei ein Volumenverhältnis Petrolether / Emulgator (wie in Beispiel 1) / n-Octanol von 5 : 1 : 0,17.

Der Feststoff wurde durch Einleiten von Ammoniakgas in die Emulsion gebildet. Nach Zugabe von 10 Vol.-% n-Butanol (bezogen auf die wäßrige Phase) wurde das Wasser durch azeotrope Destillation entfernt und die Suspension verdichtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand kalziniert (5 h bei 380°C). Das erhaltene Pulver,  $Y_2O_3$ -stabilisiertes  $ZrO_2$  (tetragonal), wies Partikelgrößen zwischen 3 und 5 nm auf. Die einzelnen Partikel waren auch hier nur noch schwach agglomeriert, was auf die oberflächenpassivierende Wirkung des Emulgators zurückzuführen ist.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer nanoskalige Oxidteilchen  
enthaltenden Suspension, bei dem man eine wässrige Phase,  
die mindestens ein als neutrales, saures oder basisches  
Oxid(hydrat) ausfällbares Element in gelöster Form ent-  
hält, in einer organischen Flüssigkeit unter Bildung  
einer Wasser-in-Öl-Emulsion emulgiert und dann durch  
Änderung des pH-Wertes in den emulgierten Wassertröpfchen  
eine Ausfällung des Oxid(hydrat)s in den Tröpfchen be-  
wirkt, dadurch gekennzeichnet, daß man als Emulgator eine  
Mischung aus mindestens einem nicht-ionischen Emulgator  
mit einem HLB-Wert von unter 7 und mindestens einem  
nicht-ionischen Emulgator mit einem HLB-Wert über 9 ver-  
wendet, wobei der HLB-Wert der resultierenden Emulgator-  
mischung im Bereich von 7,5 bis 11,5 liegt, und daß das  
Volumenverhältnis von eingesetzter Emulgatormischung zu  
wäßriger Phase 2,5:1 bis 0,8:1 beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
mindestens ein Emulgator mit einem HLB-Wert unter 5 und  
insbesondere unter 3 verwendet wird.
3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch  
gekennzeichnet, daß mindestens ein Emulgator mit einem  
HLB-Wert über 10 und insbesondere über 11 verwendet wird.
4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet, daß der HLB-Wert der resultierenden Emul-  
gatormischung im Bereich von 8,5 bis 10,5 und insbesonde-  
re von 8,9 bis 10 liegt.
5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch  
gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis von Emulgator-  
mischung zu wäßriger Phase 2:1 bis 1:0,9 und insbesondere  
1,5:1 bis 1:1 beträgt.

13

- 5
6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis wäßrige Phase/Ölphase in der Emulsion 0,1:1 bis 0,5:1 und insbesondere 0,15:1 bis 0,3:1 beträgt.
- 10
7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als wäßrige Phase eine Salzlösung verwendet wird und in den Wassertröpfchen die Salzkonzentration vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% beträgt.
- 15
8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich zur Emulgatormischung mindestens einen aliphatischen Alkohol mit 8 bis 15 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 15 Volumen-%, bezogen auf die Emulsion, und in einem Volumenverhältnis zur Emulgatormischung von höchstens 1:1 einsetzt.
- 20
9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem als Oxid(hydrat) auszufällenden Element um mindestens eines aus der Gruppe der Erdalkalimetalle, insbesondere Barium, der Lanthaniden, insbesondere Yttrium, der Nebengruppenmetalle, insbesondere Titan, Zirkonium, Niob, Tantal und Wolfram, und/oder um Aluminium, Zinn, Blei handelt.
- 25
10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Flüssigkeit ein gegebenenfalls halogenierter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff oder eine Mischung davon eingesetzt wird.
- 30
11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß (wenigstens) ein basisches oder neutrales Oxid(hydrat) ausgefällt wird und der pH-Wert in den Tröpfchen angehoben wird.
- 35

20

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Anhebung des pH-Wertes durch Zugabe von Ammoniak und/oder eines organischen Amins oder mit Hilfe eines Phasentransferkatalysators bewerkstelligt wird.
- 5
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Phasentransferkatalysator ein Ammoniumsalz, insbesondere ein Tetra(ar)alkylammoniumhalogenid, ist.
- 10
14. Verfahren zur Herstellung von nanoskaligen Oxidteilchen, dadurch gekennzeichnet, daß man aus einer gemäß dem Verfahren irgendeines der Ansprüche 1 bis 13 hergestellten Suspension das Wasser und die organische Flüssigkeit vorzugsweise durch (azeotrope) Destillation entfernt, die erhaltenen Teilchen trocknet und gegebenenfalls calciniert.
- 15
15. Nanoskalige Oxidteilchen, erhältlich gemäß dem Verfahren von Anspruch 14.
- 20
16. Verwendung der Oxidteilchen gemäß Anspruch 15 zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere keramischen Körpern.
- 25



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 92/01234

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>5</sup> C 01 B 13/32; C 01 G 25/02; C 01 F 11/02; C 01 F 7/02  
C 01 F 17/00; C 01 G 23/00; C 01 G 33/00; C 01 G 35/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>5</sup> C 01 B; C 01 G; C 01 F; B 01 F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 363 927 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 18 April 1990 see column 3 - column 6 see column 8, line 40 - column 9, line 15 ---	1-16
A	EP, A, 0 280 673 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO) 31 August 1988 see the whole document ---	1-16
A	JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY volume 73 No 9 September 1990, COLUMBUS US pages 2760 - 2763; SANGEETA D. ET AL. "NANOMETER-SIZED ZRO2 PARTICLES PREPARED BY A SOL-EMULSION-GEL METHOD" see the whole document ---	1-16
A	EP, A, 0 304 243 (ALCAN INT.LIM.) 22 February 1989 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 August 1992 (31.08.92)

Date of mailing of the international search report

4 September 1992 (04.09.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9201234  
SA 60255**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 31/08/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0363927	18-04-90	DE-A- 3834774	19-04-90
		JP-A- 2164705	25-06-90
		US-A- 4981819	01-01-91
EP-A-0280673	31-08-88	DE-A- 3863940	05-09-91
		US-A- 4927560	22-05-90
		JP-A- 1103904	21-04-89
EP-A-0304243	22-02-89	CA-A- 1273647	04-09-90
		AU-B- 608352	28-03-91
		AU-A- 2105488	23-02-89
		JP-A- 1093406	12-04-89
		US-A- 4999323	12-03-91

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>			
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC			
Int.Kl. 5	C01B13/32; C01F17/00;	C01G25/02; C01G23/00;	C01F11/02; C01G33/00; C01F7/02 C01G35/02
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>			
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>			
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole		
Int.Kl. 5	C01B ;	C01G ;	C01F ; B01F
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>			
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>			
Art. <sup>10</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>	
A	EP,A,0 363 927 (FRAUNHÖFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 18. April 1990 siehe Spalte 3 - Spalte 6 siehe Spalte 8, Zeile 40 - Spalte 9, Zeile 15 ---	1-16	
A	EP,A,0 280 673 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO) 31. August 1988 siehe das ganze Dokument ---	1-16	
A	JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY. Bd. 73, Nr. 9, September 1990, COLUMBUS US Seiten 2760 - 2763; SANGEETA D. ET. AL: 'NANOMETER-SIZED ZRO2 PARTICLES PREPARED BY A SOL-EMULSION-GEL METHOD' siehe das ganze Dokument ---	1-16	
A	EP,A,0 304 243 (ALCAN INT.LIM.) 22. Februar 1989		
<p><sup>10</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>			
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
31.AUGUST 1992		- 4. 09. 92	
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT		libberecht-verbeeck <i>[Signature]</i>	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9201234  
SA 60255

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

31/08/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0363927	18-04-90	DE-A- 3834774	19-04-90
		JP-A- 2164705	25-06-90
		US-A- 4981819	01-01-91
EP-A-0280673	31-08-88	DE-A- 3863940	05-09-91
		US-A- 4927560	22-05-90
		JP-A- 1103904	21-04-89
EP-A-0304243	22-02-89	CA-A- 1273647	04-09-90
		AU-B- 608352	28-03-91
		AU-A- 2105488	23-02-89
		JP-A- 1093406	12-04-89
		US-A- 4999323	12-03-91

EPO FORM P003